

533' dPCT/PTO 14 AUG 2001  
09/913428

EXPRESS MAIL NO. EL652175865US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hong-Kyu Park, ) Re: Claim to Priority  
                  et al. )  
                              )  
U.S. Appln. No.: not yet ) Group: not yet assigned  
                  assigned )  
                              )  
U.S. Filing Date: concurrently ) Examiner: not yet assigned  
                  herewith )  
                              )  
International Application No: )  
                  PCT/KR00/01470 )  
International Filing Date: )  
                  15 December 2000 ) Our Ref.: B-4264PCT 618979-7  
                              )  
For: "A METHOD FOR PREPARING )  
      LITHIUM MANGANESE SPINEL )  
      OXIDE HAVING IMPROVED )  
      ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE") Date: August 14, 2001

#3

35 U.S.C. 119 CLAIM TO PRIORITY

Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Attn: United States Designated/Elected Office (DO/EO/US)

Sir:

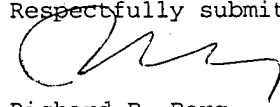
Prior PCT International Application No. PCT/KR00/01470,  
designating the U.S., claims foreign priority as follows:

<u>COUNTRY</u>	<u>FILING DATE</u>	<u>SERIAL NUMBER</u>
KR	15 December 1999	1999-58066

The certified copy has been filed in prior PCT International  
Patent Application No. PCT/KR00/01470.

Applicants hereby confirm that this claim for priority applies to  
the above-identified U.S. International stage application.

Respectfully submitted,



Richard P. Berg  
Reg. No. 28,145  
Attorney for Applicant  
LADAS & PARRY  
5670 Wilshire Boulevard #2100  
Los Angeles, California 90036  
(323) 934-2300

REC'D 08 JAN 2001  
WIPO PCT

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

09/913925

EJU

KR00/1470

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 58066 호  
Application Number

출원년월일 : 1999년 12월 15일  
Date of Application

출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s)

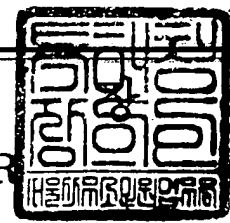
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000 년 07 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】 특허출원서  
【권리구분】 특허  
【수신처】 특허청장  
【참조번호】 0001  
【제출일자】 1999.12.15  
【발명의 명칭】 전기화학적 성능이 향상된 리튬망간 스피넬 산화물의 제조 방법  
【발명의 영문명칭】 METHOD FOR PREPARING LITHIUM MANGANESE SPINEL OXIDE HAVING IMPROVED ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE  
【출원인】  
【명칭】 주식회사 엘지화학  
【출원인코드】 1-1998-001275-0  
【대리인】  
【성명】 김성기  
【대리인코드】 9-1998-000093-9  
【포괄위임등록번호】 1999-011897-6  
【대리인】  
【성명】 송병옥  
【대리인코드】 9-1998-000288-0  
【포괄위임등록번호】 1999-011898-3  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 박홍규  
【성명의 영문표기】 PARK, HONG KYU  
【주민등록번호】 660102-1899915  
【우편번호】 305-340  
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 엘지사택 5동 103호  
【국적】 KR  
【발명자】

---

【성명의 국문표기】 배준성

---

【성명의 영문표기】 BAE, JOON SUNG

【주민등록번호】 651002-1074410

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 386-42번지 엘지사택 6동 402호

【국적】 KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 박성용  
**【성명의 영문표기】** PARK, SEONG YONG  
**【주민등록번호】** 690315-1036213  
**【우편번호】** 305-340  
**【주소】** 대전광역시 유성구 도룡동 엘지기숙사 515  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이기영  
**【성명의 영문표기】** LEE, KI YOUNG  
**【주민등록번호】** 580101-1023710  
**【우편번호】** 305-340  
**【주소】** 대전광역시 유성구 도룡동 엘지아파트 8동 510호  
**【국적】** KR

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대  
 리인  
 기 (인) 대리인  
 송병옥 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	6 면	6,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	0 항	0 원
<b>【합계】</b>	35,000 원	

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 리튬 또는 리튬 이온 2차 전지의 양극 활물질로 사용되는 리튬 망간 복합산화물인  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.12$ )의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의 입자 내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및 응집된 입자의 형상을 조절하는 단계를 포함하는 망간화합물의 제조방법과 이 망간화합물을 원료로 사용하는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물, 및 이 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지를 제공한다.

본 발명의 입자 내에 존재하는 결함이 제거된 망간화합물을 원료로 제조되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지는 충·방전 특성 및 수명특성이 우수하다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

리튬, 망간, 스피넬, 양극 활물질, 리튬 이온 전지, 복합 산화물, 결함

---

---

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

전기화학적 성능이 향상된 리튬망간 스피넬 산화물의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING LITHIUM MANGANESE SPINEL OXIDE HAVING IMPROVED ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1의 MH 처리한 이산화망간 입자 내에 존재하는 결함의 분포를 열중량 분석기를 사용한 분석한 결과로, MH 처리시간에 따라 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1의 MH 처리한 이산화망간 원료에서 망간(Mn)의 평균 원자가(valence)의 MH 처리시간에 따른 변화를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1의 MH 처리 전의 이산화망간 입자의 형상을 나타낸 500 배 확대된 주사현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 실시예 1의 MH 처리 후의 이산화망간의 입자 형상을 나타낸 500 배 확대된 주사현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 실시예 1의 MH 처리 전·후의 이산화 망간 입자의 크기 및 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1의 MH 처리시간에 따른 MH 처리한 원료를 사용하여 합성된 리튬망간스피넬의 진밀도의 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1 및 실시예 2의 MH 처리시간에 따른 MH 처리한 원료를 사용하여 합성된 리튬망간스피넬의 탭(tap)밀도의 변화를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예의 전지 충·방전 특성을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예의 전지 수명 특성을 나타낸 것이다.

도 10은 기계용융 혼합기(mechanofusion mill)를 모식적으로 나타낸 것으로,

도면부호 1은 혼합챔버(mixing chamber)이며, 2는 챔버벽(chamber wall)이며, 3은 고정축이며, 4는 챔버 회전 방향이며, 5는 열전대이며, 6은 스크레이퍼이며, 7은 외부히터(external heater)이다.

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<12> [산업상 이용분야]

<13> 본 발명은 리튬 또는 리튬 이온 2차 전지의 양극 활물질로 사용되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물인  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.12$ )의 제조방법에 관한 것이다.

<14> [종래 기술]

<15> 전위가 4 V(voltage)인 리튬 또는 리튬이온 2차 전지용 양극 활물질 중에서 가장 널리 사용되는 것은  $\text{LiCoO}_2$  화합물이다. 그러나 이 재료는 고가이고 안정성 측면에서 불리한 점을 갖고 있기 때문에 최근에는 다른 활물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그중에서도 리튬 망간 복합산화물로 스피넬 구조를 갖는  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.12$ ) 화합물은 가격이 싸고 사용상의 안정성이 우수하고, 재료의 환경 친화적 성질 때문에 최근 가장 활발하게 연구되고 있는 재료 중의 하나이다.

<16> 종래의 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 합성방법은 망간화합물과 리튬화합물을 화학적 조성에 맞추어 혼합한 후 고온에서 열처리하여 얻는다. 미국특허 제

5,718,877호에 화학적으로 보다 균일한 스피넬을 얻을 수 있는 열처리 공정이 기재되어 있고, 문헌(R.J. Gummow 등의 Solid State Ionics, 69, 59(1994)에 스피넬 구조를 가진 화합물은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 화학양론 조성에 국한되지 않고  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서  $x$ 의 값이 0에서 0.33까지 변하여도 스피넬의 구조를 이루며,  $x$ 의 값이 증가함에 따라서 Mn의 원자수가 4에 가까워지며 결정구조가 안정화된다고 하였다.

<17> 한편, 스피넬 구조의 리튬 망간 복합화합물의 전기화학적 특성의 열화가 스피넬 조성의 불균일성에 의해 조장된다는 보고가 있는 후, 액상법을 이용하여 화학적 조성이 보다 균일한 스피넬을 합성하고자 하는 연구가 다양하게 시도되어 왔다. 그러나 대부분 액상법에 의해 합성된 스피넬 화합물은 입자 크기가 수 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 미만인 미세한 입자가 얻어진다. 이러한 미세한 입자는 각 입자의 전기화학적 특성이 우수하다 할지라도 입자의 흐름성, 충전밀도, 탭(tap) 밀도, 및 용매에 대한 젖음성 등의 특성이 나빠서 실제 전극 제조 공정상에서 많은 문제를 안고 있기 때문에 실제 전지의 양극 활물질로 사용되기는 어렵다. 양극 활물질로 사용되기 위한 적당한 2차 입자의 크기는 10~25  $\mu\text{m}$ 이다.

<18> 최근에는 원료물질, 특히 전해 이산화 망간(EMD; electrolytic Manganese Dioxide) 입자 내에 존재하는 결함들이 스피넬을 합성하는데 있어서 조성의 불균일성 또는 구조의 국부적인 결함을 조장하여 전기 화학적 특성을 저하시킨다는 것이 밝혀졌다. 이에 대

---

한 문제점을 살펴보면, 주재료인 망간의 원료인 전해 이산화망간(EMD)에는 이 원료를 합

---

성하는 과정에서 도입된 여러가지 종류의 결함(불순물, 흡착수, 결정수, 수소이온, 및  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 기타 이온)이 내부에 존재하고 있다. 이러한 불순물들은

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 스피넬 화합물을 얻기 위한 열처리 과정에서 불순물 상으로 존재하는 안



정한 중간상을 형성하게 된다. 또한 이 결합들은 합성된 화합물이 비록 스피넬의 구조를 이루고 있더라도 내부에 격자 결합을 갖게 되기 때문에 리튬 또는 리튬 이온 2차 전지의 양극 활물질로 사용될 때 성능을 저하시킬 수 있는 것이다. 다시 말하면 충·방전 시 리튬이 스피넬 화합물 격자 내부로 확산하여 삽입 및 탈리하는 과정에서 부분적인 격자 결합이 리튬의 이동을 방해하는 자리로 작용할 뿐만 아니라 리튬과 반응하여 이동할 수 있는 리튬의 양을 감소시켜 결국에는 전지의 용량을 감소시키는 것이다.

● <19>      상기와 같은 결합을 제거하기 위한 여러가지 시도가 있었다. 가장 대표적인 방법은 원료분말을 강산 또는 강염기에서 산처리(acid treatment) 또는 염기처리(base treatment)를 하는 것이다. 산처리 공정은 원료 재료의 내부에 존재하는 불순물 금속 이온 등을 주로 제거하는 방법이고, 염기처리 공정은 원료 재료의 내부에 존재하는 수소 이온을 리튬으로 치환시키는 것이다. 이러한 방법들은 수용성 용액에서 진행되기 때문에 원료 재료의 내부로 수분이 침투하여 내부에 흡착수를 내포시킬 수 있는 위험이 따른다. 또한 수용액으로부터 건조된 후 입자들이 강하게 응집되기 때문에 분쇄라는 과정을 거치게 되고, 이 과정에서 다시 불순물이 혼입될 수도 있으며, 또한 산처리와 염기처리를 동시에 할 수 없는 공정 상의 불편함도 갖고 있다.

<20>      원료 재료가 갖고 있는 다른 문제점은 망간 원료 입자의 2차 응집체의 형상이다.

이산화망간과 리튬화합물의 혼합물을 열처리하면 리튬화합물의 녹는점이 망간화합물의

---

녹는점보다 훨씬 낮기 때문에 리튬이 망간화합물 속으로 침투하면서 반응이 진행되고

---

형성되는 스피넬의 형상이 망간 원료 입자의 형상을 거의 그대로 유지하게 된다. 따라서 스피넬 입자의 형상을 조절하기 위해서는 원료인 이산화망간 입자의 형상을 조절하여야 한다. 실제로 사용되는 이산화망간도 얻은 원료를 기계적 분쇄를 하여 사용하는데,

이 경우의 입자 형상은 불규칙하며 또한 최종적으로 얻는 스피넬의 탭 밀도와 진밀도 등이 크게 감소하게 된다. 또한 리튬 또는 리튬이온 전지의 전극을 제조하기 위하여 전극으로 스피넬 화합물을 코팅하여 충전할 경우에도 입자의 형상이 불규칙하면 충전 밀도가 크게 감소하는 문제점이 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 따라서 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 망간화합물의 내부에 존재하는 결함이 제거되고, 입자의 형상이 개질된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물 제조용 망간화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

<22> 본 발명의 다른 목적은 스피넬의 합성에 있어서, 상기 제조방법으로 제조되는 내부에 존재하는 결함이 제거되고, 입자의 형상이 개질된 망간화합물을 망간 원료로 사용하여 제조되는 성능 향상된 리튬 망간 스피넬의 제조방법을 제공하는 것이다.

<23> 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 내부의 결함이 제거되고, 입자의 형상이 개질된 망간화합물로부터 얻은 성능 향상된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 전기화학적 특성이 향상된 리튬 전지 또는 리튬이온 2차 전지를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<24> [과제를 해결하기 위한 수단]

<25> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

<26> 리튬 망간 복합산화물의 원료인 망간화합물의 제조방법에 있어서,

<27> 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의 입자

- <28> 내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및 응집된 입자의
- <29> 형상을 조절하는 단계
- <30> 를 포함하는 망간화합물의 제조방법을 제공한다.
- <31> 또한 본 발명은 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조방법에 있어서,
- <32> a) i) 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의
- <33> 입자 내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및
- <34> 응집된 입자의 형상을 조절하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는
- <35> 망간화합물; 및
- <36> ii) 리튬화합물
- <37> 을 혼합하는 단계; 및
- <38> b) 상기 a)단계에서 혼합된 혼합물을 소성하는 단계
- <39> 를 포함하는 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법을 제공한다.
- <40> 또한 본 발명은
- <41> 리튬음극, 전해질, 및 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물 분말을 활물질로 사용
- 하는 양극을 포함하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지에 있어서,
- <42> 상기 양극 활물질이

---

<43> i) 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의 입자

---

<44> 내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및 응집된 입자

<45> 의 형상을 조절하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 망간화합물; 및

<46> ii) 리튬화합물

<47> 을 혼합한 후 소성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물인 리튬 또는 리튬이온 2차 전지를 제공한다.

<48> [작 용]

<49> 본 발명은 리튬이온 2차 전지의 양극 활물질로 사용하는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물에 있어서, 원료인 망간화합물을 기계적인 힘과 열에너지를 가하여 입자 내부에 존재하는 결함을 제거하고, 결함이 제거된 망간화합물을 원료로 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 제조하고, 제조된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 하여 제조되는 리튬 전지 또는 리튬이온 2차 전지를 제공한다.

<50> 상기 기계적인 힘과 열에너지를 가하는 작용을 본 발명에서는 'MH 처리'라고 하였다. 기계적인 힘은 원료인 망간화합물의 입자에 가해지는 것으로, 응집된 입자에 스트레인(strain)을 발생시켜 원자들의 이동에 따른 재배열을 할 수 있는 구동력을 증가시키는 것이다. 이와 동시에 열을 가하여 입자의 재배열을 도모하고, 또한 원료의 2차 입자 내부에 존재하는 흡착수, 결정수, 수소이온, 및 기타 휘발 가능한 이온들을 휘발시킨다.

<51> 이와 같은 MH 처리를 하면 망간화합물 입자 내부에 존재하는 결함의 농도를 크게 감소시킬 수 있는 것이며, 이로 인하여 망간화합물 내의 망간(Mn)의 평균 원자(valence)가 증가한다.

---

~~<52> 상기 MH 처리에 대한 작용의 결과는 다음의 도면 설명에 의해 명백해진다.~~

---

<53> 도 1은 이산화망간의 MH 처리 전·후의 입자 내 결함을 열중량 분석기를 이용하여 분석한 결과이다. MH 처리 전보다 MH 처리 후가 전체적인 결함이 크게 감소하고 있음을

알 수 있다.

<54> 도 2는 MH 처리에 따르는 이산화망간의 평균 원자가를 보여주는 것으로, MH 처리를 할 수록 원자가가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  등과 같은 불순물로 존재하는 휘발성 이온들이 휘발 방출되어 망간의 원자가가 증가하기 때문이다.

<55> 도 3과 도 4는 MH 처리 전·후의 이산화망간 입자의 각각의 형상을 SEM으로 나타낸 것으로, 형상이 크게 달라졌음을 알 수 있다.

<56> 도 5는 MH 처리 전·후의 이산화망간 입자의 크기 및 크기분포를 입도분석기로 분석한 결과로, 양극 활물질로 사용하기에 적당한 2 차 입자의 크기로 분포되어 있음을 알 수 있다.

<57> 본 발명의 이러한 MH 처리는 볼밀(ball mill), 마찰밀(attrition mill), 제트밀(jet mill), 원심분리기 밀(centrifugal mill) 등과 같이 입자의 표면에 전단응력을 가할 수 있는 장치에 가열장치를 부착한 특정한 장치에 의해 발휘될 수 있다. 이 전단응력은 입자에 응력을 가하여 재료 내 원자의 이동에 대한 구동력을 증가시키고, 동시에 가해진 열에너지는 물질이동을 촉진시키면서 휘발성 있는 불순물을 휘발시킨다.

<58> 상기 장치의 바람직한 다른 일 예는 기계융융 혼합기(mechanofusion mill)라는 표면코팅 장치로 본 발명의 실시예에서 사용한 것이다. 이 장치는 입자에 전단응력, 압축응력 등의 기계적인 힘과 외부에서 온도를 조절할 수 있는 장점을 갖고 있으며, 세라믹

~~스 분말에 미세한 금속을 코팅시켜서 많이 응용되고 있다. 이 장치는 도 10에 모식적~~

으로 작동원리를 나타내었다. 상세히 설명하면 원료 망간화합물이 혼합챔버(1)에 장입되며, 망간화합물은 회전하는 챔버벽(2)을 따라 올라가다가 자중에 의해 낙하되면서 전

단응력과 압축응력을 받는 것이며, 내부의 스크레이퍼(6)는 챔버벽(2)에 붙어있는 망간 화합물을 긁어주며, 내부의 열전대(5)는 외부히터(7)의 가열을 조절하게 된다.

<59> 본 발명에 있어서, 원료로 사용되는 망간화합물은 이산화망간에 있어서는 전해 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ; EMD; eletorlytic Manganese Dioxide), 화학 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ; CMD; chemical Manganese Dioxide) 등이 사용될 수 있고, 이외에  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 도 사용될 수 있다.

<60> 상기 망간화합물에 가해지는 기계적인 힘은  $0.1 \sim 1000 \text{ dyne/cm}^2$  정도로, 응집입자의 입체파괴가 일어나지 않는 범위가 바람직하며, 가해지는 열에너지는 온도의 범위를  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  로 설정하는 것이 바람직하며, 이 힘과 열에너지가 가해지는 시간은 5 분 내지 5 시간이 바람직하다. 5 시간 이상을 실시하여도 무방하지만 공정비용과 효과면에서 이익이 감소되며, 5 분 이하는 충분한 결함 제거가 어렵다.

<61> 상기 MH 처리에 있어서, 처리를 용이하게 도와주는 조제를 첨가할 수 있는데, 바람직한 조제로  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{LiCHO}_2$ ,  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$  등의 리튬염, 및  $200^\circ\text{C}$  이하의 녹는점을 갖는  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  및 기타 금속 화합물과 이들 예들의 혼합물이다. 이 조제의 첨가량은 처리되는 망간화합물의 0 내지 20 중량%가 바람직하다.

<62> 한편, 리튬화합물과 상기 망간화합물을 혼합한 후 소성하는 단계를 포함하는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (0 \leq x \leq 0.12)$ 의 제조방법에 있어서, 상기 리튬화합물은  ~~$\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{LiCHO}_2$ ,  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{LiNO}_3$  으로 이루어진 리튬염군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.~~

<63> 또한 상기 소성 온도는  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  이고, 소성시간은 5~30 시간이 바람직하다.

<64> 또 다른 한편으로 본원 발명의 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 리튬 전지 또는 리튬이온 2차 전지의 양극 활물질로 적용하는 것은 통상적인 리튬이온 2차 전지와 같이 활물질로 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을, 도전체로 흑연(graphite)을, 결합제로 PVDF(polyvinylidenedifluoride)를 사용하고, 이들을 NMP(n-methyl pyrrolidinone) 용매에 용해시켜 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 알루미늄 호일에 테이프 캐스팅 방법으로 코팅한 후 건조하여 양극을 제조하고, 다른 음극과 전해질을 포함하여 리튬이온 2차 전지에 적용하였다. 이렇게 제조된 전지는 종래의 MH 처리하지 않은 망간화합물로부터 제조되는 리튬 망간 스피넬 화합물을 양극 활물질로 사용한 전지보다 충방전 특성 및 수명 특성이 우수하였다.

<65> 하기 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<66> [실시예]

<67> 실시예 1

<68> (원료 망간화합물의 MH 처리)

<69> 전해 이산화망간( $MnO_2$ )(EMD; electrolytic Manganese Dioxide) 내부에 존재하는 결합을 제거하기 위하여 MH 처리를 하였다. 즉,  $MnO_2$  원료 무게를 칭량하고, 도 5에 모식적으로 나타낸 기계 용융 혼합기(mechanofusion mixer; 일본 Hosokawa사 제조 AM-15)에

~~투입, 100 °C의 열을 가하면서 30 분 동안 전단응력과 압축응력을 원료 입자에 가하여~~

개질된 이산화망간을 제조하였다.

<70> 제조된 이산화망간에 있어서, MH 처리한 이산화망간 입자 내에 존재하는 결합(표면

흡착, 휘발성 이온, 결정수 또는 구조결합)의 분포를 MH 처리시간에 따른 변화로 도 1에 나타내었다.

<71> 또한 Mn의 평균 원자가(valence)를 MH 처리시간에 따른 변화를 도 2에 나타내었다.

<72> 또한 MH 처리 전·후의 입자의 형상을 SEM 사진으로 도 3 및 도 4에 나타내고, 입도 분석기로 분석한 입자의 크기 및 크기분포 결과를 도 5에 나타내었다.

<73> (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

<74> 상기에서 제조된 MH 처리된 이산화망간 원료와 수산화리튬수화물( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )을 Mn/Li 몰비가 0.538이 되도록 조절하여 혼합하였다.

<75> 충분히 혼합된 분말을 400~500 °C의 로(furnace)에서 7 시간 동안 열처리하였다. 이때 사용된 분위기는 공기이다.

<76> 열처리가 끝난 분말은 냉각시킨 후 화학적 조성의 균일화를 위하여 한번 더 혼합하였다.

<77> 이렇게 얻은 분말을 750 °C의 로에서 공기 분위기 하에 2 차 열처리하여 리튬 망간 스피넬 분말을 합성하였다.

<78> 제조된 스피넬 분말에 있어서, 이산화망간의 MH 처리시간에 따른 진밀도의 변화를 도 6에 나타내었고, 이산화망간의 MH 처리시간에 따른 탭 밀도의 변화를 도 7에 나타내었다.

---

<79> (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

<80> 상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 전극을 제조하였다. 이때 사용된 도전체로는 흑연(graphite)을, 결합제로는



PVDF(polyvinylidenedifluoride)를 사용하였고, 활물질, 도전체, 및 결합제의 비율은 중량비로 85 : 10 : 5로 하였다.

<81> 먼저 결합체를 NMP(n-methyl pyrrolidinone)에 용해시킨 후, 활물질과 도전체를 첨가시켜서 슬러리를 제조하였다.

<82> 제조된 슬러리를 알루미늄 호일에 테이프 캐스팅(tape casting) 방법으로 코팅한 후, 130 °C의 진공 건조기에서 2 시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

<83> 음극에는 리튬 금속을 사용하고, 양극과 음극을 적당한 크기로 재단한 후, 리튬이온 2차 전지로 단추형태의 셀(coin cell)을 제작하였다. 이때 사용한 전해질은  $\text{LiPF}_6$  1 몰 용액이며, 전해액은 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate; EC)와 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate; EMC)가 몰 비로 1 : 2인 혼합용액을 사용하였다.

<84> 제조된 셀은  $[\text{LiMnO}_2/\text{LiPF}_6 (1 \text{ M}) \text{ in EC} + 2\text{EMC/Li}]$ 로 표시되며, 충·방전과 수명특성을 평가하였다. 이때 충·방전 전압의 범위는 용량을 평가할 경우에는 3.0~4.5 V로, 수명특성을 평가할 경우에는 3.4~4.3 V의 범위에서 실시하였다.

<85> 충·방전 특성은 도 8에, 수명특성은 도 9에 나타내었다.

<86> 실시예 2

<87> (원료 망간화합물의 MH 처리)

<88> MH 처리를 용이하게 하는 조제로  $\text{MnO}_2$  1 몰 당 0.03 몰의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 전해 이산화망간(EMD)을 MH 처리하였다.

<89> (스파넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

<90> 상기 조제를 첨가시켜 MH 처리된 전해 이산화망간을 사용하는 것을 제외하고는 실

시에 1과 동일하게 리튬 망간 스피넬을 제조하였다.

<91> 제조된 스피넬 분말에 있어서, 이산화망간 MH 처리시간에 따른 탭 밀도의 변화율도 7에 나타내었다.

<92> (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

<93> 상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬을 양극 활물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지를 제조하고, 전지 특성 평가를 하였다.

<94> 충·방전 특성은 도 8에, 수명특성은 도 9에 나타내었다.

<95> 비교예

<96> (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

<97> MH 처리되지 않은 망간 원료를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 리튬 망간 스피넬을 제조하였다.

<98> (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

<99> 상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬을 양극 활물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지를 제조하고, 전지 특성 평가를 하였다.

<100> 충·방전 특성은 도 8에, 수명특성은 도 9에 나타내었다.

#### 【발명의 효과】

---

<101> 본 발명의 망간화합물 내에 존재하는 결함이 제거된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지는 충·방전 특성 및 수명 특성이 우수하다.

---

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

리튬 망간 복합산화물의 원료인 망간화합물의 제조방법에 있어서,  
망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의 입자  
내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및 응집된 입자의  
형상을 조절하는 단계  
를 포함하는 망간화합물의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,  
상기 망간화합물에  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{LiCHO}_2$ ,  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{LiNO}_3$  의  
리튬염; 및  $200\text{ }^\circ\text{C}$  이하의 녹는점을 갖는  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 으로 이루어진 군으로부터  
1 종 이상 선택되는 조제를 첨가시켜 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하는 망간화  
합물의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 2 항에 있어서,  
상기 조제의 첨가량이 망간화합물의 0 내지 20 중량%인 망간화합물의 제조방법.

---

**【청구항 4】**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
상기 망간화합물이 전해 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ; EMD; eletorlytic Manganese Dioxide),

화학 이산화망간( $MnO_2$ ; CMD; chemical Manganese Dioxide),  $Mn_2O_3$ , 및  $Mn_3O_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 망간화합물의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가해지는 기계적인 힘은  $0.1 \sim 1000 \text{ dyne/cm}^2$  이고, 가해지는 열에너지의 온도의 범위는  $50 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  이고, 가해지는 시간은 5 분 내지 5 시간인 망간화합물의 제조방법.

【청구항 6】

스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조방법에 있어서,

a) i) 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의

입자 내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및

응집된 입자의 형상을 조절하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는

망간화합물; 및

ii) 리튬화합물

을 혼합하는 단계; 및

b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 소성하는 단계

를 포함하는 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 망간화합물이 망간화합물에  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{LiCHO}_2$ ,  $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{LiNO}_3$  의 리튬염; 및  $200^\circ\text{C}$  이하의 녹는점을 갖는  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 조제를 첨가시켜 기계적 힘과 열 에너지를 동시에 가하여 제조되는 망간화합물인 리튬 망간 복합 산화물 스피넬의 제조방법.

#### 【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 조제의 첨가량이 망간화합물의 0 내지 20 중량%인 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

#### 【청구항 9】

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 망간화합물이 전해 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ; EMD; eletorlytic Manganese Dioxide), 화학 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ; CMD; chemical Manganese Dioxide),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 망간화합물인 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

#### 【청구항 10】

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

---

상기 a)단계 i)의 망간화합물에 가해지는 기계적인 힘은  $0.1 \sim 1000 \text{ dyne/cm}^2$  이고, 가해지는 열에너지의 온도의 범위는  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  이고, 가해지는 시간은 5 분 내지 5 시간 인 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

## 【청구항 11】

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 a)단계 ii)의 리튬화합물이  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{LiCHO}_2$ ,  $\text{LiCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{LiNO}_3$  으로 이루어진 리튬염군으로부터 선택되는 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

## 【청구항 12】

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 b)단계의 소성의 소성온도는  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 이고, 소성시간은 5~30 시간인 리튬 망간 복합산화물 스피넬의 제조방법.

## 【청구항 13】

리튬음극, 전해질, 및 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물 분말을 활물질로 사용하는 양극을 포함하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지에 있어서,

상기 활물질이

i) 망간화합물에 기계적 힘과 열에너지를 동시에 가하여 망간화합물의 입자

내부에 존재하는 결함을 제거함과 동시에 미분의 응집, 및 응집된 입자

의 형상을 조절하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 망간화합물; 및

---

ii) 리튬화합물

---

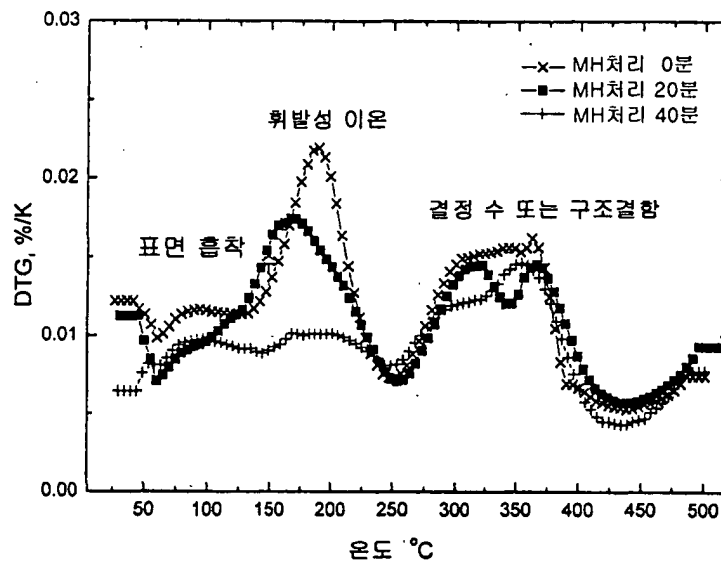
을 혼합한 후 소성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 스피넬 구조의 리튬

망간 복합산화물

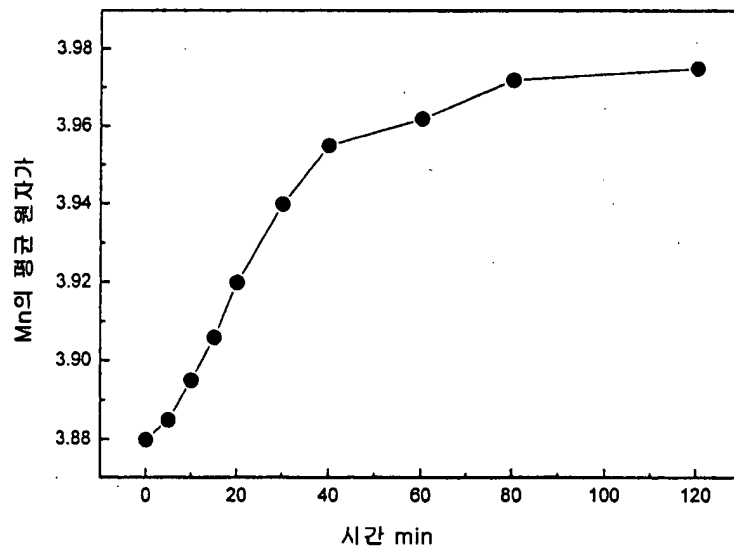
인 리튬 또는 리튬이온 2차 전지.

## 【도면】

【도 1】

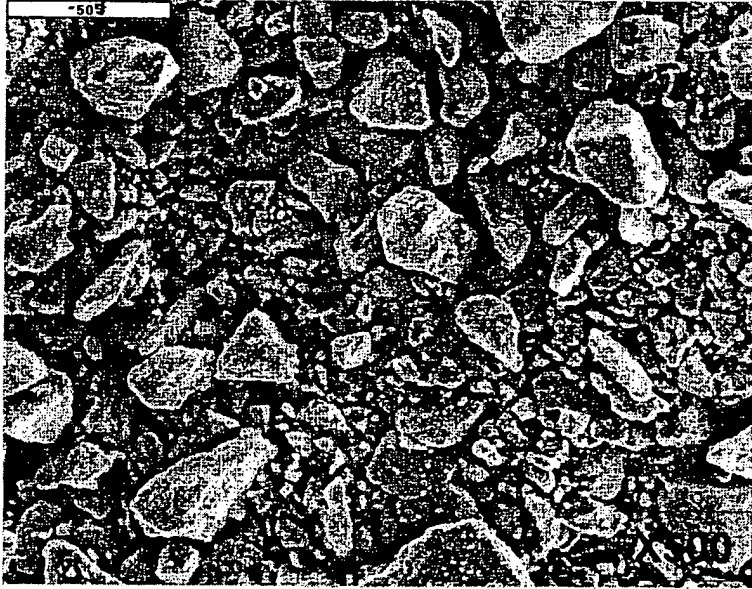


【도 2】

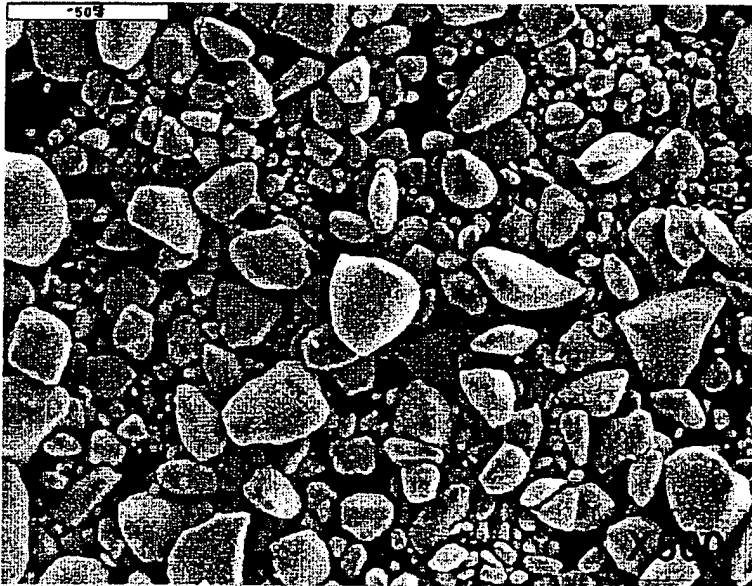




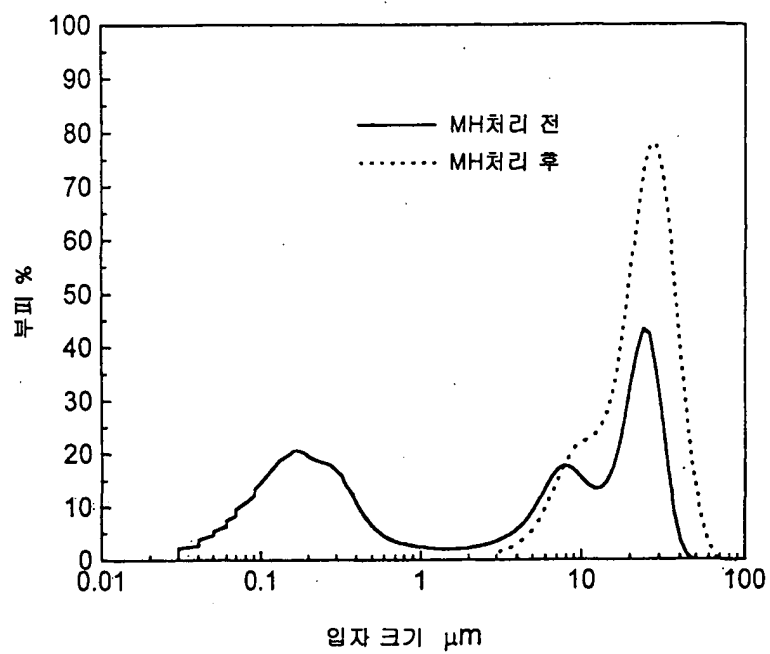
【도 3】



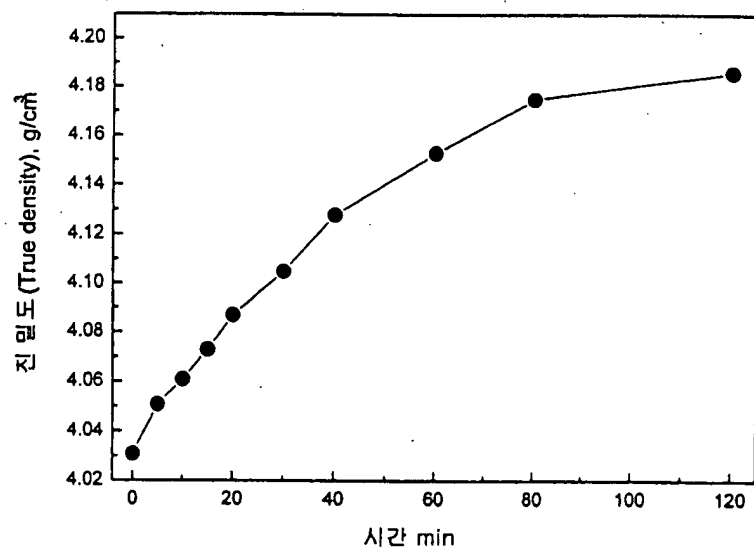
【도 4】



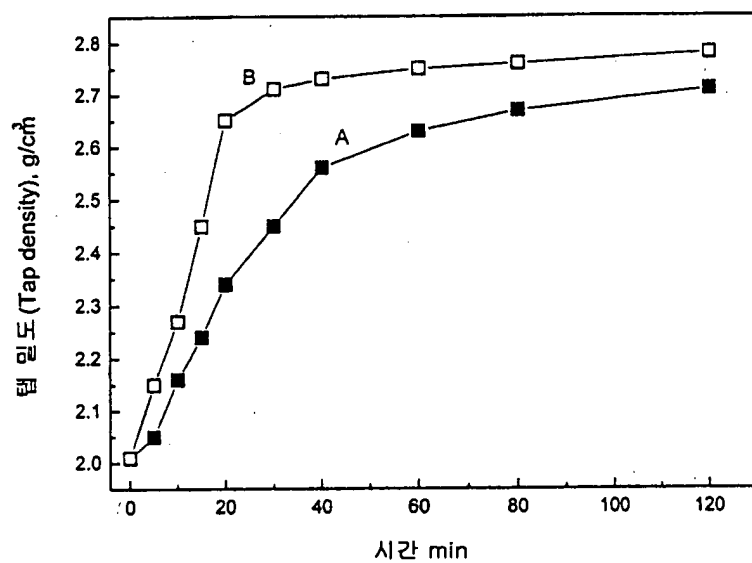
【도 5】



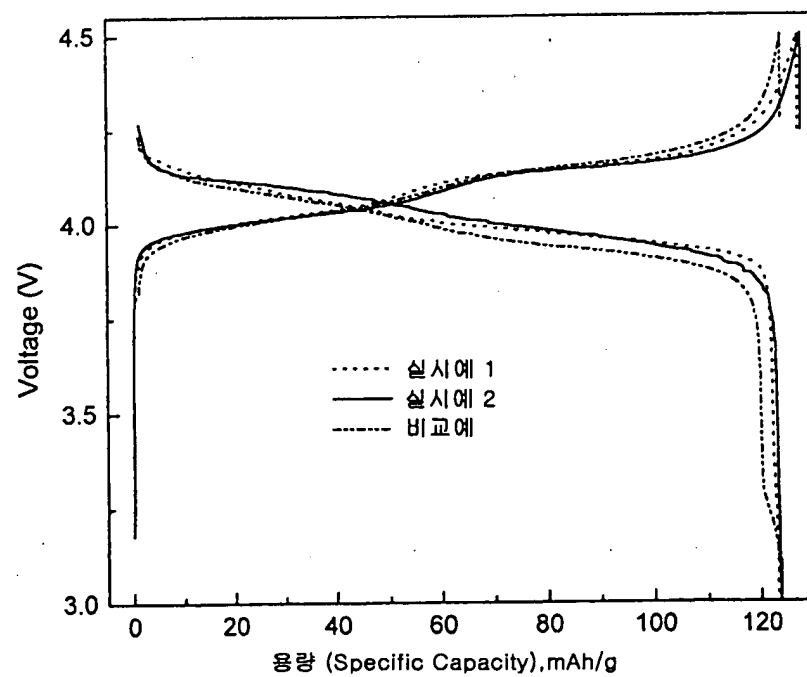
【도 6】



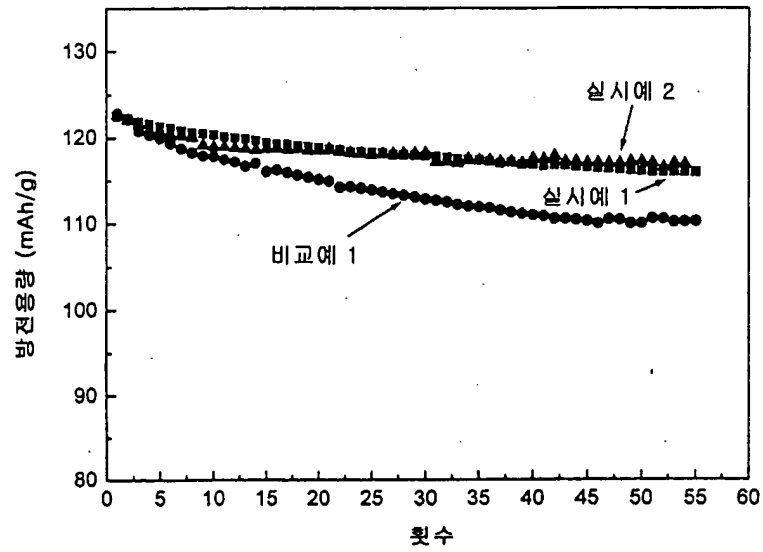
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

